Beiträge zur Kenntnis
der
β-Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkte 216°.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Hans Gradenwitz,
diplomiertem technischen Chemiker
aus Berlin.

Berlin 1893.
Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke)
Linienstrasse 158.

Referent: Herr Professor Dr. Michaelis.

Dem Andenken meines Vaters!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0193

Von den 14 möglichen Oxynaphtoësäuren $C_{10}H_6(OH)(COOH)$, welche die Graebe-Erlenmeyer'sche Naphtalinformel voraussieht, sind bis zur Stunde 8 mit Sicherheit bekannt. Ausser diesen kennt man noch eine neunte Säure, die aber zu wenig erforscht ist, um nicht die Möglichkeit zuzulassen, dass sie mit einer dieser 8 Säuren identisch sei, und endlich sind noch 2 Methylanilide von Oxynaphtoësäuren dargestellt worden, ohne dass man indes zu den zugehörigen freien Säuren gekommen wäre.

Die erste Oxynaphtoësäure stellten Eller[1]) und bald darauf Schäffer[2]) im Jahre 1869 aus α-Naphtol nach der Kolbe'schen Salicylsäuresynthese[3]) dar, indem sie einen Strom von CO_2 über ein Gemisch von α-Naphtol und Natrium unter Erwärmung leiteten und das entstandene natriumoxynaphtoësaure Natron mit Salzsäure zersetzten. Die Säure krystallisiert aus Alkohol und aus H_2O in farblosen Nadeln. Den Schmelzpunkt giebt Eller auf 186—188°, Schäffer auf 185—186° an, Wolffenstein[4]) fand den Schmelzpunkt der Säure

[1]) Eller A. 152, 277.
[2]) Schäffer A. 152, 291.
[3]) A. 115, 201.
[4]) Ber. 1888, 21, 1186a.

nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig zu 180°, aus Alkohol zu 182°, aus Äther zu 184°, aus Benzol zu 185°, den der reinen Säure zu 186°.

Die kleinen Differenzen im Schmelzpunkte erklären sich wohl aus geringen Verunreinigungen, welche durch die einzelnen Umkrystallisationsmittel nicht vollständig zu entfernen sind.

Die Salze der Säure sind ziemlich unbeständig, die wässerige Lösung des Kalisalzes wird durch Fe_2Cl_6 blau gefärbt. Schmitt erhielt dieselbe Säure nach der von ihm erfundenen Salicylsäuredarstellung[1]) und zwar auf drei verschiedene Weisen:

a) durch Sättigen von α-Naphtolnatrium mit CO_2 und Erhitzen des entstandenen naphtalinkohlensauren Natriums $C_{10}H_7OCOONa$ im Digestor auf 120—140°[2]);

b) durch Erhitzen des α-Naphtolnatriums mit flüssiger CO_2 in Autoclaven auf 120—140°[2]);

c) durch Einpressen von CO_2 unter Druck in auf 100—145° erhitztes α-Naphtolalkali[3]).

Nach diesen Verfahren wird die Säure jetzt fabrikmässig von der Firma Dr. F. von Heyden in Radebeul bei Dresden dargestellt.

Seitdem die Säure hierdurch in grossen Mengen den Chemikern zur Verfügung stand, sind ihre Eigen-

---

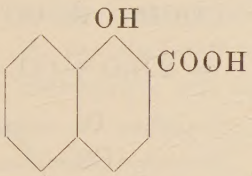
[1]) Journal f. pr. Ch. 31, 397, D.R.P. No. 29939, 33635, 38742.

[2]) D.R.P. 31240, Ber. 20b, 2699, Schmitt und Burkard.

[3]) D.R.P. 38052.

schaften, ihre Anwendungsfähigkeit, ihre Constitution Gegenstand zahlreicher Arbeiten gewesen.

Was zuerst die Constitution anbetrifft, so war die Constitution:



von vornherein sehr wahrscheinlich, wegen ihrer der Salicylsäure analogen Darstellungsweisen, indem bei der Einwirkung von CO_2 auf ein Phenol unter Druck und Erwärmung auf eine nicht zu hohe Temperatur (120—140°) stets die entstehende Carboxylgruppe sich in o-Stellung zur Hydroxylgruppe befindet.

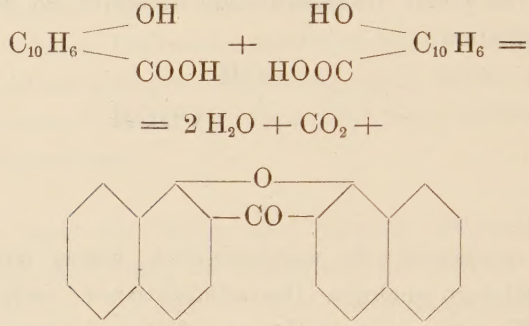
Bewiesen wurde diese Constitution von Wolffenstein[1]).

Derselbe studierte die Einwirkung von PCl_5 auf die Säure, wobei es ihm gelang, das Hydroxyl durch Chlor zu ersetzen, wodurch er zu einer α-Chlor-β-Naphtoësäure gelangte, welche bei der Reduction durch $2^1/_2$procentiges Na-amalgam β-Naphtoësäure gab. Hierdurch war der noch etwa mögliche Fall, die Carboxylgruppe wäre bei der Synthese nach Kolbe und Schmitt in die p-Stellung zum Hydroxyl getreten, ausgeschlossen.

Eine weitere erhebliche Stütze der Constitution dieser α-Oxynaphtoësäure als einer Orthooxycarbon-

[1]) Ber. 21a, 1186, Inaug.-Diss. Berlin 88, Ber. 20b, 1966.

säure lieferte die Überführung der Säure in ein Xanthon durch Kostanecki[1])



Dasselbe schmilzt bei 240°.

Die Anwendungen der α-Oxynaphtoësäure sind zweierlei.

Einerseits sind es ihre antiseptischen Eigenschaften, welche ihr Eingang in die Praxis verschafft haben, und andererseits dient sie als geschätztes Rohmaterial zur Darstellung von Azofarbstoffen.

Die physiologischen Wirkungen der Säure studierten Ellenberger und Hofmeister[2]), welche fanden, dass dieselbe den Eintritt der Fäulnis sicher noch in Verdünnungen von 1 : 1200 verhinderte und faulende Flüssigkeiten noch in der Verdünnung 1 : 300 sterilisierte. Die Pepsinverdauung wird durch eine Lösung von 1 Teil in 100 Teilen Flüssigkeit noch nicht gestört. Innerlich genossen, wirken Dosen von 1,5 bis 3 g auf kleine Organismen, wie Kaninchen, letal.

[1]) Ber. 25a, 1640.

[2]) E. u. H. Arch. f. experimentelle Pathologie 24, 261—269.

Zum Entkalken von Häuten und Fellen wendet J. Hauff in Feuerbach bei Stuttgart laut D.R.P. 50480 ein Gemenge von α-Oxynaphtoësäure und Kresotinsäure oder von α-Oxynaphtoësäure und Salicylsäure an.

Die ausgedehnteste Anwendung findet die α-Oxynaphtoësäure aber in der Farbstofftechnik. Sie ist, meist in Form der Sulfosäuren, mit den verschiedensten Diazoverbindungen zu mehr oder weniger echten Azofarbstoffen combiniert worden[1]), die teilweise beizenziehend sind[2]).

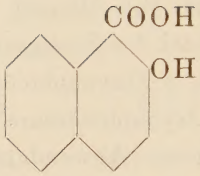
Analog dieser α-Oxynaphtoësäure versuchte bereits Schäffer[3]) auch aus dem β-Naphtol eine Carbonsäure nach der Kolbe'schen Synthese zu gewinnen. Er giebt auch an, es sei ihm gelungen, eine solche zu erhalten in schlechter Ausbeute, die ihm nur die Anstellung einiger Vergleichsversuche gestattet habe. So giebt er an, die Säure habe sehr zersetzliche Salze und gebe mit Eisenchlorid in der Lösung ihres Kalisalzes eine tintig violettschwarze Färbung. Da er nicht einmal den Schmelzpunkt der Säure angiebt, so ist es eine offene Frage, ob dieselbe mit einer der bekannten β-Oxynaphtoësäuren identisch ist. Hosäus hält sie[4]), ohne seine Ansicht indes zu begründen, für identisch mit der weiter unten zu beschreibenden β-Oxynaphtoësäure

[1]) D.R.P. No. 44 170, Ber. 23a, 806, 1908; D.R.P. 51715; D.R.P. 56 328.

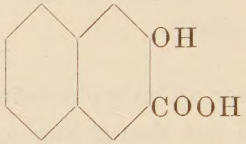
[2]) D.R.P. No. 46 203, 48 357.

[3]) Schäffer A. 152, 292.

[4]) Inaug.-Diss. Jena 1892.



vom Smp. 156°, im Fehling'schen Handwörterbuch[1]) wird sie als identisch mit der bei 216° schmelzenden β-Oxynaphtoësäure



aufgeführt, deren enorme Beständigkeit dem jedoch zu widersprechen scheint. Die Eisenchloridfärbung dieser beiden Säuren ist blau. Beilstein endlich führt sie in seinem Handbuch der organischen Chemie[2]) als von den anderen verschiedene, besondere Säure an[3]).

Nach der verbesserten Schmitt'schen Salicylsäuredarstellung stellten Schmitt und Burkard neben der oben beschriebenen α-Oxynaphtoësäure noch eine entsprechende β-Oxynaphtoësäure aus β-Naphtol dar, welche in genau derselben Weise entstand[4]).

[1]) Handwörterbuch der Chemie, Bd. IV, S. 620.

[2]) Bd. II, S. 1084.

[3]) Nietzki und Guitermann sagen, Ber. 20a, 1275, sie hätten grössere Mengen der Schäffer'schen Säure in Händen gehabt, halten sie aber wahrscheinlich ebenfalls für identisch mit der bei 156° schmelzenden β-Oxynaphtoësäure.

[4]) Ber. 20b, 2699.

Es ist dies die schon erwähnte β-Oxynaphtoësäure vom Smp. 156°. Dieselbe Säure hatte bereits vorher Kauffmann[1]) auf einem eigentümlichen Wege erhalten.

Kauffmann hatte die Reimer-Tiemann'sche Synthese der Oxyaldehyde aus Phenol, Chloroform und Alkalilauge[2]), wobei o- und p-Oxyaldehyde entstehen, auf die Naphtole ausgedehnt. α-Naphtol hatte dabei kein fassbares Produkt gegeben, β-Naphtol dagegen einen Oxynaphtaldehyd geliefert, aus welchem Kauffmann durch vorsichtiges Schmelzen mit Alkali und Digerieren mit Soda das Salz einer Oxynaphtoësäure erhielt. Die freie Säure war, wie er fand, sehr unbeständig. Sie schmolz bei schnellem Erhitzen bei 156°, fing bei langsamem Erhitzen jedoch schon bei 120 bis 124° an, CO_2 abzuspalten. Ja, bereits beim Kochen der wässerigen Lösung spaltet sich nach und nach quantitativ CO_2 ab, und es entsteht β-Naphtol zurück.

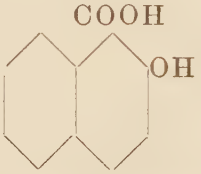
Kauffmann[3]) war es bereits gelungen, aus dem Oxynaphtaldehyd, analog der Cumarinsynthese aus dem Salicylaldehyd, ein Naphtocumarin zu erhalten, wodurch die o-Stellung der beiden Substituenten erwiesen war. Wegen der grossen Zersetzlichkeit der Säure nahm er für sie die ββ'-Formel an.

Dadurch, dass Schmitt dieselbe Säure aus β-Naphtol durch seine Salicylsäuresynthese erhielt, und durch die darauf folgende fabrikmässige Darstellung der

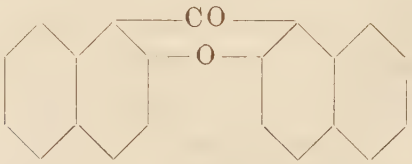
[1]) Ber. 15a, 806.
[2]) Ber. 10a, 213.
[3]) Ber. 16a, 686.

Säure[1]) wurde auch sie weiteren Untersuchungen leicht zugänglich.

Ihre Constitution erforschte Rabe[2]). Derselbe führte durch PCl_5 die Säure in β-Chlor-α-naphtoësäure über, die durch Reduktion mit Natriumamalgam α-Naphtoësäure gab. Die Carboxylgruppe musste demnach in α-Stellung stehen, und da ihre o-Stellung zur β-Hydroxylgruppe erwiesen war, so ergab sich als Constitutionsformel der Säure:



Die o-Stellung bewies Kostanecki[3]) wie bei der α-Säure durch Darstellung des bei 194° schmelzenden β-Dinaphtoxanthons:



Die β-Säure zeichnet sich vor der α-Säure durch ihre grosse Zersetzlichkeit aus. Sie ist weniger giftig[4]) wie die α-Säure, wirkt fast ebenso stark

[1]) D.R.P. 31 240 und 38 052.

[2]) Ber. 22a, 392.

[3]) Ber. 25a, 1641.

[4]) Ellenberger und Hofmeister, A. f. exp. Path. (24, 261 bis 269).

antiseptisch[1]) und wird, ihrer Unbeständigkeit wegen, zu Farbstoffen nicht verwandt.

Ausser den beiden bis jetzt besprochenen Orthooxynaphtoësäuren haben Schmitt und Burkard[2]) nach der Kolbe-Schmitt'schen Synthese noch eine dritte derartige Säure dargestellt durch Überleiten von CO_2 über β-Naphtolnatrium bei 280—290°. Die Säure wird jetzt ebenfalls fabrikmässig von Dr. F. v. Heyden in Radebeul[3]) dargestellt. Sie zeichnet sich durch die überaus feste Bindung des Carboxyls aus, welche selbst der heftigen Einwirkung der Alkalischmelze widersteht[4]). Sie ist wahrscheinlich identisch mit der unter denselben Umständen erhaltenen, nicht näher beschriebenen Säure des Harmsen'schen Patentes D.R.P. No. 22 707. Ihre wässerige Lösung wird durch Fe_2Cl_6 blau gefärbt.

Was ihre Constitution anbetrifft, so hat Kostanecki[5]) durch Darstellung eines bei 241° schmelzenden Dinaphtoxanthons aus dieser Säure die Orthostellung der beiden Substituenten wahrscheinlich gemacht. Im Einklange damit stehen die Beobachtungen von Schöpff[6]), welcher aus der Säure durch Einwirkung von Anilin eine Anilidosäure

[1]) Ellenberger und Hofmeister, A. f. exp. Path. (24, 261 bis 269).

[2]) Ber. 20b, 2699.

[3]) D.R.P. 50 341.

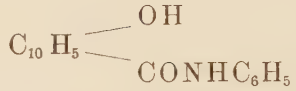
[4]) Hosäus, Ber. 26a, 665.

[5]) Ber. 25a, 1641.

[6]) Schöpff, Ber. 25b, 2741, 26a, 1121.

Smp. 235—237°,

ein Anilid



Smp. 243—244°

und ein Anilidosäureanilid

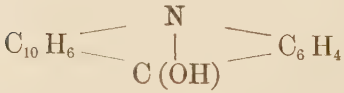
Smp. 157°

darstellte.

Aus dem Anilide erhielt er durch Wasserentzug je nach Wahl des wasserentziehenden Mittels 2 Acridone, eins von dem Smp. 242—244° bei Anwendung von Chlorzink, und eins, welches über 290° schmolz, bei Anwendung von verd. H Cl im Rohr bei 180°.

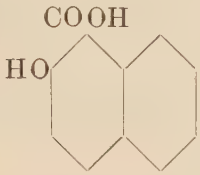
Die Entstehung dieser beiden Acridone, für welche Schöpff die Formeln:

und

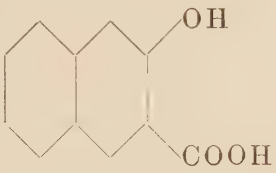


angiebt, bedingt ebenfalls Orthostellung von Hydroxyl und Carboxyl in der β-Oxynaphtoësäure.

Da nun die Constitution

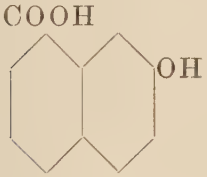


bereits der labilen β-Oxynaphtoësäure vom Smp. 156° zukommt, blieb für die stabile β-Oxynaphtoësäure nur die Constitutionsformel:

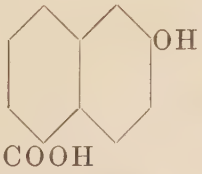


übrig.

Gegenüber diesen Thatsachen stellte Hosäus[1]) die Behauptung auf, die β-Oxynaphtoësäure vom Smp. 216° wäre keine o-Oxynaphtoësäure, die beiden Substituenten ständen vielmehr in verschiedenen Kernen, und die Formel wäre



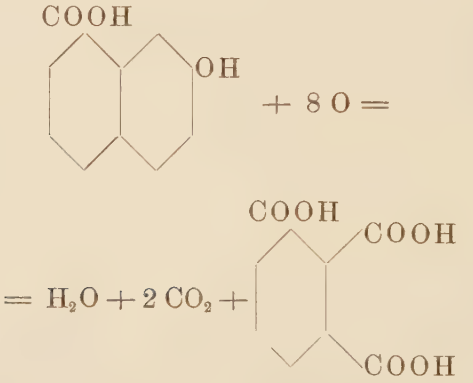
oder



einer β-Oxy-α-naphtoësäure, bei der die Stellung des Carboxyls noch zwischen den Stellen 5 und 8 des

[1]) Hosäus, Ber. 26a, 665.

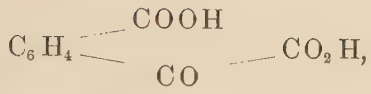
Naphtalinkernes schwanke. Er stützt diese Formel darauf, dass er bei der Oxydation der Säure Hemimellithsäure bekommen habe, was nur so zu erklären sei, dass der hydroxylhaltige Rest wegoxydiert worden sei, und die Carboxylgruppe im andern Kern in α-Stellung stehe:



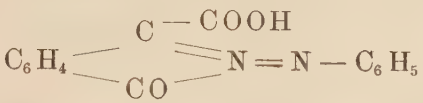
Als zweiter Beleg für die von ihm aufgestellte Formel giebt Hosäus an, er habe durch Destillation mit PCl_5 aus der β-Oxynaphtoësäure eine β-Chlor-α-naphtoësäure erhalten und daraus durch Reduktion mit 3-procentigem Natriumamalgam α-Naphtoësäure.

Was zuerst die Oxydation der β-Oxynaphtoësäure vermittelst $KMnO_4$ anbetrifft, so erhielt Schmid[1]) dabei immer glatt Phtalsäure, Schöpff[2]) erhielt bei sehr vorsichtiger Behandlung mit $KMnO_4$ die o-Carboxyphenylglyoxylsäure:

[1]) Ber. 26, 1114a.
[2]) Ber. 26, 1121a.



die er durch das mit Phenylhydrazin daraus entstehende Phtalazon, die Phenylphtalazoncarbonsäure



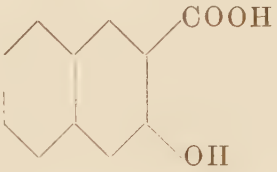
vom Smp. 221—222° identificierte. Diese beiden Oxydationen verlangen, entsprechend der von Kostanecki angegebenen Constitution, beide Substituenten im selben Naphtalinkern. Auch alle später im Laufe dieser Arbeit zu beschreibenden Derivate dieser Säure, deren Oxydation ausgeführt wurde, ergaben glatt Phtalsäure.

Die Überführung der durch PCl_5 aus der β-Oxynaphtoësäure vom Smp. 216° gewonnenen Chlornaphtoësäure in α-Naphtoësäure schloss Hosäus nur aus dem bei 160° gefundenen Schmelzpunkte des Reduktionsproduktes. War es nun von Anfang an unwahrscheinlich, dass bei der leichten Angreifbarkeit der Naphtoësäuren[1]) durch 3-procentiges Natriumamalgam die Reduktion bei der Naphtoësäure stehen bleiben sollte, so wird die Beweisführung von Hosäus hinfällig dadurch, dass auch eine Dihydro-β-Naphtoësäure[2]) denselben Schmelzpunkt 160° zeigt wie die α-Naphtoësäure. In der That ist das bei 160° schmelzende

[1]) v. Sowiński, Ber. 24, 2354; Baeyer, A. 266, 169.

[2]) Baeyer, A. 266, 189.

Reduktionsprodukt, wie im Laufe dieser Arbeit gezeigt werden wird, die stabile Dihydro-β-naphtoësäure, wie schon aus seiner Eigenschaft, Brom sofort zu entfärben, unzweideutig hervorgeht. Die Constitution der β-Oxynaphtoësäure ist demnach als folgende anzunehmen:



Sie ist eins der seltenen $\beta\,\beta'$-Naphtalinderivate.

Auch diese Säure ist die Grundlage so mancher teilweise beizenfärbender[1]) Azo-Farbstoffe geworden[2]). Über ihre physiologischen Wirkungen stehen Versuche noch aus.

Die Darstellung aller bis jetzt betrachteten Oxynaphtoësäuren ging von den Naphtolen aus und führte die Carboxylgruppe durch direkte Einwirkung von CO_2 oder vermittelst der Aldehydgruppe ein, wobei ja fast ausschliesslich o-Derivate entstehen. Ausserdem sind nun noch eine Reihe isomerer Oxynaphtoësäuren dargestellt worden, welche aus den beiden Naphtoësäuren durch Einführung der Oxygruppe erhalten wurden. Diese Einführung geschieht mit Hilfe entweder der Sulfogruppe oder der Amidogruppe.

[1]) Hirsch, Ber. 26a, 1176.
[2]) D.R.P. 22 707, 69 357.

Die Sulfierung der Naphtoësäuren studierten Battershall[1]) und Stumpf[2]). Battershall gelangte zu zwei Sulfosäuren der α- und zu einer der β-Reihe, Stumpf, der seine Arbeiten fortsetzte, gelang es jedoch, aus der Sulfierungsmasse der α-Naphtoësäure drei verschiedene Sulfosäuren zu isolieren, welche er durch fractionierte Krystallisation der Barytsalze trennte. Er nannte sie α-, β- und γ-Sulfonaphtoësäure. Aus der β-Naphtoësäure, die er Isonaphtoësäure nannte, erhielt Battershall und nach ihm auch Stumpf nur eine Sulfoisonaphtoësäure. An welche Stelle die Sulfosäuregruppe tritt, ist unbekannt, jedenfalls ist anzunehmen, dass in 2 der erhaltenen Säuren sie der Regel nach in die meta-Stellung zur Carboxylgruppe tritt.

Aus allen 4 Sulfonaphtoësäuren nun erhielt Stumpf und zum Teil auch schon Battershall die entsprechenden Oxynaphtoësäuren durch Verschmelzen der Kalisalze mit Ätzkali nach der bekannten Reaktionsgleichung:

$$R - SO_3H + 2\,KOH = K_2SO_3 + H_2O + R - OH.$$

Es entstand aus der α-Sulfonaphtoësäure eine bei 234—237° schmelzende Oxynaphtoësäure. Dieselbe giebt mit Kalk verschmolzen α-Naphtol. Sie ist also eine α-Oxy-α-naphtoësäure, die gegenseitige Stellung der beiden Substituenten ist unbekannt.

Fe_2Cl_6 erzeugt in den wässerigen Lösungen der

[1]) A. 168, 121.
[2]) A. 188, 1.

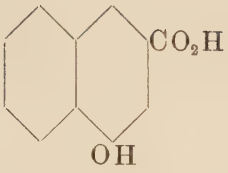
Salze dieser Säure einen schmutzig violetten Niederschlag.

Die β-Sulfonaphtoësäure liefert beim Verschmelzen ihres Kalisalzes mit Kali eine bei 245—247° schmelzende β-Oxy-α-naphtoësäure, die durch Erhitzen mit Kalk β-Naphtol liefert. Auch bei ihr ist über die gegenseitige Stellung der Substituenten nichts bekannt. Sie wird durch Fe_2Cl_6 in der Kälte nicht verändert, beim Erwärmen fällt ein rotbrauner Niederschlag.

Die γ-Sulfonaphtoësäure giebt ebenfalls eine β-Oxy-α-naphtoësäure unbekannter Constitution. Sie schmilzt bei 186—187°, ist aber von der bei derselben Temperatur schmelzenden Schäffer'schen Säure, die ja eine α-Oxy-β-naphtoësäure ist, gänzlich verschieden.

Kalk zerlegt sie in CO_2 und β-Naphtol, Eisenchlorid fällt aus ihren Lösungen einen chokoladenfarbenen Niederschlag.

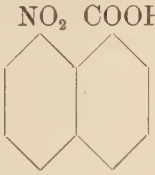
Was endlich die Sulfoiso(β)-naphtoësäure anbetrifft, so entsteht daraus in der Kalischmelze eine α-Oxy-β-naphtoësäure, welche bei 210—211° schmilzt, durch Einwirkung von Kalk in CO_2 und α-Naphtol zerfällt und mit Fe_2Cl_6 einen schmutzig roten Niederschlag giebt, der beim Kochen fast schwarz wird. Ihre Constitution ist nicht näher erforscht, doch kann man wohl annehmen, dass die Sulfogruppe der allgemeinen Reaktionsregel nach in m-Stellung zur Carboxylgruppe getreten ist, was für die entsprechende Oxysäure die Formel



giebt.

Eine weitere Darstellungsweise von Oxynaphtoësäuren aus den Naphtoësäuren bedient sich der Nitroverbindungen, welche zu Amidoverbindungen reduciert werden, worauf die Amidogruppe durch die bekannte Reaktion der Diazotierung durch Hydroxyl ersetzt wird. Dieselbe ist bisher nur für die α-Naphtoësäure und zwar von Ekstrand[1])[2]) durchgeführt worden.

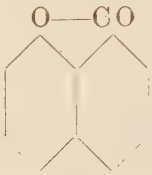
Ekstrand[1]) nitrierte die α-Naphtoësäure in Eisessiglösung mit rauchender Salpetersäure. Dadurch gelangte er zu zwei Mononitronaphtoësäuren (von dem Smp. 239 und 215°), die durch fractionierte Krystallisation getrennt werden. Die eine derselben, die vom Smp. 215°, hat die Constitution



wie aus der Oxydation und der Anhydrisierung des Amidoproduktes[3]) folgt. Reduciert man nämlich die

[1]) B. 19a (1886), 1138.
[2]) Journ. pr. Chemie 38, 241—285.
[3]) B. 18b, 2881.

Säure und diazotiert vermittelst KNO_2 und verd. H_2SO_4 und zersetzt die Diazolösung dann durch Kochen, so entsteht ein Lacton von der Formel



welches durch Erhitzen mit schwacher Kalilauge auf dem Wasserbade langsam in Lösung geht. Aus dieser Lösung fällt Salzsäure die bei 169° schmelzende α-Oxy-α-naphtoësäure heraus. Das Kalksalz derselben giebt mit Fe_2Cl_6 einen violetten Niederschlag. Dieselbe Oxynaphtoësäure erhielt Ekstrand später auch aus einer der von ihm dargestellten Binitro-α-naphtoësäuren durch Reduktion und Diazotierung.

Mit dieser Säure ist die Übersicht der bekannten Oxynaphtoësäuren beendigt. Es erübrigt noch, eine Arbeit von Leukardt und Schmidt zu erwähnen, in welcher die beiden Forscher die Einwirkung von Phenylcyanat auf Naphtolderivate beschreiben[1]). Bei der Einwirkung von Phenylcyanat $C_6H_5 - NCO$ auf Phenole entsteht der Phenylester der Carbanilsäure

$$CO \begin{cases} NHC_6H_5 \text{[2])} \\ OC_6H_5 . \end{cases}$$

Ganz analog entstehen nun auch aus den beiden Naphtolen α- und β-Naphtylester der Carbanilsäure.

[1]) Ber. 18 b, 2340.

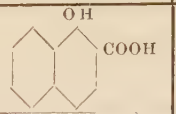
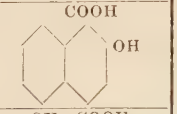
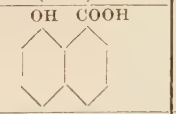
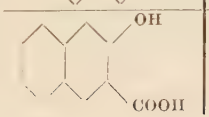
[2]) Ber. 18 a, 875, Leukardt. A. W. Hofmann, Ber. 4, 246.

Wendet man dagegen statt der freien Naphtole deren Methylester $C_{10}H_7 - O - CH_3$ an, so verläuft die Reaktion anders, es entstehen nämlich die Anilide zweier Methyloxynaphtoësäuren

$$C_{10}H_6 \begin{cases} OCH_3 \ (\alpha \text{ oder } \beta) \\ CONHC_6H_5 . \end{cases}$$

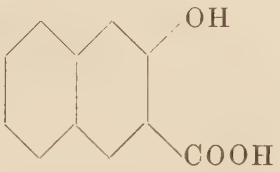
Die α-Verbindung bildet feine Prismen vom Smp. 218°, die β-Verbindung krystallisiert in, bei 169° schmelzenden, lanzettförmigen Nadeln. Die freien Oxysäuren darzustellen, gelang nicht. Sie zerfielen stets in Naphtol, Kohlensäure und Anilin.

Eine allgemeine Übersicht über alle Oxynaphtoësäuren, die bis jetzt bekannt sind, wobei auch die von mir im Laufe der vorliegenden Arbeit gewonnenen Resultate mit benutzt sind, giebt folgende Tabelle:

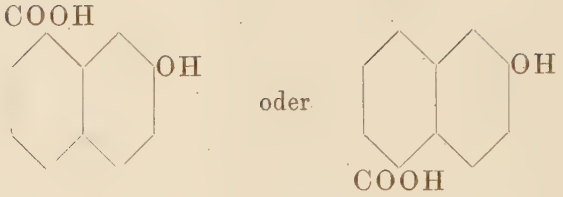
Namen	F P	Krystallform und Farbe	Stellung der OH	Stellung der COOH	Constitution	Verhalten gegen Fe_2Cl_6	Entdecker
1. α-Carbonaphtolsäure	186°	farblose Nadeln (aus Alkohol und Äther)	α	β		Blaue Färbung	Eller 1869
2. β-Carbonaphtolsäure	?	?	β	?	?	Tintig violettschwarze Färbung	Schäffer 1869
3. α-Oxynaphtoësäure	234—237°	farblose Nadeln aus Wasser	α	α	?	Schmutzig violet. Niederschlag	Battershall 1873
4. β-Oxynaphtoësäure	245—247°	farblose Nadeln aus Wasser, Drusen aus Alkohol	β	α	?	Keine Färbung, bei Erwärm. rotbraun. Niederschl	Stumpf 1877
5. γ-Oxynaphtoësäure	186—187°	farblose verästelte Nadeln aus Wasser	β	α	?	Chokoladefarb. Niederschlag	Stumpf 1877
6. Oxyiso(β)naphtoësäure	210—211°	farblose Nadeln aus Wasser	α	β	?	Schmutzigroter Niederschlag	Battershall 1873
7. β-Naphtolcarbonsäure	156°	farblose filzige Nadeln (aus verd. Alkohol)	β	α		Blaue Färbung	Schmitt 1884 Kauffmann 1882
8. α-Oxynaphtoësäure	169°	farblose Nädelchen aus Äther	α	α		Violetter Niederschlag	Ekstrand 1886
9. β-Naphtolcarbonsäure	216°	gelbe verfilzte Nadeln aus Alkohol, gelbe rhombische Blättchen aus Wasser	β	β		Blaue Färbung	Schmitt und Burkard 1887 (Harmsen 1882?)

Wie man aus dieser Tabelle sieht, sind von den 3 α-α-Säuren 2, von den 4 α-β-Säuren 2, von den 4 β-α-Säuren 3 und von den 3 β-β-Säuren nur 1 bis jetzt bekannt. Diese letztere, die β-Naphtolcarbonsäure vom Smp. 216°, zeichnet sich vor allen andern dadurch aus, dass sie intensiv gelb gefärbt ist, und dass die Carboxylgruppe in ihr sehr fest gebunden ist. Sie ist daher namentlich in allerletzter Zeit der Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen, und auch die folgende Arbeit beschäftigt sich mit ihr. Diese Arbeit ist im W.-S. 1892—1893 und im S.-S. 1893 im Org. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin auf Anregung des Herrn Professor Liebermann ausgeführt worden und hatte zum Zweck die Erforschung der Constitution der Säure und der Regeln, nach welchen der Eintritt der gewöhnlichen Substituenten in die Säure geschieht.

Die Constitution ist inzwischen bereits von anderer Seite zum Gegenstand ausführlicherer Untersuchungen gemacht worden, jedoch war, wie oben bereits angedeutet, der Streit zwischen der von Kostanecki angenommenen Formel:

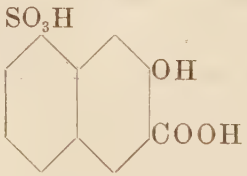


und der von Hosäus aufgestellten:



noch nicht endgiltig geschlichtet, indem die von Hosäus angeführte Überführung der Säure in Chlornaphtoësäure und dieser in α-Naphtoësäure noch nicht widerlegt war. Diese Widerlegung bildet einen Teil der folgenden Arbeit.

Was die Substitutionsderivate anbelangt, so ist die Einwirkung der Schwefelsäure auf die β-Oxynaphtoësäure vom Smp. 216° ebenfalls in allerletzter Zeit von Hosäus[1]), Schmid[2]) und Hirsch[3]) studiert worden, und die beiden entstehenden Sulfosäuren sind auch Gegenstand des D.R.P. 69 357 der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Ihre Constitution ist



und

[1]) Ber. 26, 665.
[2]) Ber. 26, 1114.
[3]) Ber. 26, 1176.

die Sulfosäuregruppe ist in den andern Kern getreten.

Die Einwirkung von Salpetersäure und Halogenen auf die fragliche β-Oxynaphtoësäure wird in der folgenden Arbeit ausführlich beschrieben werden.

Experimenteller Teil.

Das sehr schöne und reine Material wurde mir von der chemischen Fabrik Dr. F. v. Heyden Nachfolger, Radebeul bei Dresden in der liebenswürdigsten Weise zur Verfügung gestellt, wofür ich mir an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen nochmals gestatte.

Um zunächst den gegen die Constitution als β-β-Verbindung vorliegenden Einwand von Hosäus zu beseitigen, wurde nach seiner Vorschrift[1]) die Hydroxylgruppe vermittelst PCl_5 durch Cl ersetzt.

β-Chlornaphtoësäure.

Ein Gewichtsteil der β-Oxynaphtoësäure wurde mit dem zehnfachen Gewicht PCl_5 so lange destilliert, bis im Destillationskolben vollständige Zersetzung eintrat, d. h. bis dunkel gefärbte Destillationsprodukte aufzutreten begannen. Das übergegangene gelbliche Öl wurde nach Hosäus' Vorschrift vorsichtig mit Wasser zersetzt. Es hinterblieb eine weisse Krystall-

[1]) Ber. 26, 665.

masse, dieselbe zeigte nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 218° (Hosäus 216°), ist chlorhaltig, aschefrei und in allen ihren Eigenschaften mit der von Hosäus beschriebenen Säure identisch. Auch ihre

Reduktion

wurde genau nach Hosäus' Angaben versucht. Hierbei stellte sich heraus, dass bei Anwendung der doppelten Menge des berechneten 3 procentigen Natriumamalgams (4 Mol.) in der Kälte nach dem Ausfällen mit H_2SO_4, auch nach 48stündigem Stehen noch, eine, wenn auch schwach, chlorhaltige Säure entsteht. Bei Anwendung von der $2^1/_2$fachen Menge (5 Mol.) war die Säure chlorfrei. Es wurde hierbei so verfahren, dass zuerst zu der in Wasser aufgeschwemmten Chlornaphtoësäure langsam 3 Mol. des 3 procentigen Natriumamalgams gegeben wurden. Nach Verlauf von 24 Stunden wurde, nachdem constatiert worden war, dass die Reduktion noch nicht beendet sei, ein weiteres, und endlich nach abermals 24 Stunden ein fünftes Molekül Natriumamalgam hinzugefügt.

Die durch Schwefelsäure ausgefällte Säure war chlorfrei. Ihr Schmelzpunkt war 103°, stieg aber beim Umkrystallisieren bis auf 155°, indem zuerst wohl ein Gemisch der beiden Dihydro-β-naphtoësäuren vorlag (welches nach Baeyer A. 266, 189 bei 103° schmilzt), während sich nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol fast nur die stabile Form (Smp. 160°) ausscheidet. Dass α-Naphtoësäure nicht vorlag, ergab

sich unzweideutig daraus, dass die entstandene Säure, in Chloroform gelöst, hinzugefügtes, mit Chloroform verdünntes Brom sofort entfärbte, während die α-Naphtoësäurelösung, wie ein Parallelversuch zeigte, durch einen Tropfen der Bromchloroformflüssigkeit intensiv gefärbt wurde.

Die Analyse spricht für ein Gemisch von Dihydro-β-naphtoësäure und Tetrahydro-β-naphtoësäure.

0,1259 g Substanz gaben
0,0694 g H_2O
0,3464 g CO_2

Gefunden:	Berechnet für:	
	$C_{10}H_7(H_2)CO_2H$	$C_{10}H_7(H_4)CO_2H$
75,04 % C	75,86 % C	75,00 % C
6,12 % H	5,75 % H	6,82 % H.

Die Zahlen für Naphtoësäure $C_{10}H_7CO_2H$ sind

76,74 % C und 4,65 % H.

Es unterliegt demnach wohl keinem Zweifel, dass auch die bei 160° schmelzende Säure, welche Hosäus erhalten hat, und die er nur in Bezug auf den Schmelzpunkt untersucht hat, die ebenfalls bei 160° schmelzende Dihydro-β-naphtoësäure war.

Monobromoxynaphtoësäure.

Ein Teil der Säure wird in der 10 fachen Menge Eisessig angerührt, darauf die berechnete Menge mit Eisessig verdünnten Broms unter Anwendung eines kleinen Überschusses an Brom hinzugegeben und

mehrere Male kräftig durchgeschüttelt. Die Masse erstarrt zu einem Brei, der gut durchgearbeitet wird. Darauf lässt man unter häufigem Umschütteln noch einige Zeit stehen, saugt ab und krystallisiert aus Alkohol oder Eisessig um. Aus Eisessig krystallisiert der Körper in schönen, langen, gelben, igelförmig gruppierten Nadeln heraus. Die Ausbeute beträgt 92 %. Die Monobromoxynaphtoësäure schmilzt bei 233—235° unter Zersetzung; sie ist ziemlich leicht löslich in Alkohol und den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwer in Eisessig und sehr schwer in Wasser. Sie bildet ein schön krystallisierendes Natronsalz. Die Salze des Silbers, Bleis und Baryums sind schön gelbe, schwerlösliche Niederschläge.

0,1996 g Substanz gaben 0,1398 g Ag Br.

Gefunden:	Berechnet für:
	$C_{10}H_5 \begin{cases} OH \\ Br \\ CO_2H \end{cases}$
29,81 % Br	29,96 % Br.

Monochloroxynaphtoësäure.

In eine gesättigte Lösung von Oxynaphtoësäure in Eisessig wird Chlor geleitet. Nach kurzer Zeit beginnt unter merklicher Erwärmung eine reichliche Ausscheidung schöner gelber Nadeln. Man fährt mit Einleiten fort, bis, neben den entweichenden Salzsäuredämpfen, auch Chlor aus dem Reaktionsgemisch entweicht, d. h. bis ein darübergehaltener befeuchteter Streifen Lackmuspapier nicht nur gerötet, sondern

vollkommen gebleicht wird. Nachdem man die Masse einige Zeit im verstöpselten Gefäss unter öfterem Umschütteln hat stehen lassen, wird abgesaugt. Das zuerst ausgeschiedene Produkt ist bereits ganz rein. Ein zweites Produkt kann durch Fällen mit Wasser erhalten werden, ist jedoch schwer zu reinigen. Die Ausbeute an reiner Chloroxynaphtoësäure beträgt etwa 85 %. Der Körper ist der betreffenden Bromverbindung ganz ähnlich in Krystallform, Lösungsverhältnissen und Salzbildung. Er schmilzt unter Zersetzung bei 231—233°.

0,2630 g Substanz gaben 0,1662 g Ag Cl.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{10}H_5 \begin{cases} OH \\ CO_2H \\ Cl \end{cases}$
15,63 % Cl.	15,95 % Cl.

Oxydation der Monobromoxynaphtoësäure.

Um zu entscheiden, ob die Halogenatome in denselben Kern eintreten, in dem sich die übrigen Substituenten befinden, oder ob sie den andern Kern angreifen, wurde die Bromoxynaphtoësäure der Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen.

Die in Sodalösung gelöste Säure wurde mit ziemlich gesättigter Kaliumpermanganatlösung in der Kälte versetzt, bis die Färbung auch noch nach 24 Stunden stehen blieb. Dann wurde vom ausgeschiedenen Braunstein filtriert, durch einige Tropfen Alkohol der angewandte Überschuss von $KMnO_4$ zerstört, das Filtrat mit verd. H_2SO_4 angesäuert und zur Trockene

eingedampft. Der schwach gelbliche Rückstand wurde mit Äther extrahiert und die Lösung eingedunstet. Es hinterblieben fast farblose Krystalle von Phtalsäure. Um dieselbe zu identificieren, wurde sie zwischen 2 Uhrgläsern auf dem Sandbade sublimiert. Das Sublimat war bei 128° schmelzendes Phtalsäureanhydrid, an seinem Geruch, seiner Krystallform und auch daran leicht kenntlich, dass es, mit Resorcin verschmolzen, Fluoresceïn lieferte. Die Phtalsäure erwies sich als vollkommen halogenfrei. Das Bromatom tritt demnach bei directer Substitution in denselben Kern wie Hydroxyl und Carboxyl, im Gegensatz zur Sulfonsäuregruppe, welche ja nach den Versuchen von Schmid in den noch nicht angegriffenen Kern des Naphtalins tritt, wiederum ein Beispiel für das auch bei den Benzolderivaten so häufig beobachtete entgegengesetzte Verhalten der beiden Substituenten Br (Cl, J) und SO_3H. Welche der beiden verfügbaren Stellen (1 oder 4) das Bromatom besetzt, ist vorderhand nicht zu entscheiden.

Mononitrooxynaphtoësäure.

Die Nitrierung der Oxynaphtoësäure wurde in der verschiedensten Weise versucht; am bequemsten gelingt sie in Eisessiglösung, bessere Ausbeute liefert jedoch die Nitrierung in alkoholischer Lösung. Am besten aber erhält man die Mononitrooxynaphtoësäure auf einem Umwege, indem man den weiter unten beschriebenen, leicht darzustellenden Methylester nitriert, eine Operation, die ebenfalls fast quantitativ verläuft,

und den entstandenen Nitrooxynaphtoësäuremethylester verseift.

Nitrierung der β-Oxynaphtoësäure in Eisessig.

1 Teil der β-Oxynaphtoësäure wird in etwa der 5fachen Menge Eisessig angeschwemmt und dazu, unter häufigem Umschütteln, die berechnete Menge (für n g $\frac{n}{2}$ ccm) mit Eisessig verdünnter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,38 gegeben. Eine zu heftige Einwirkung ist eventuell durch mässiges Kühlen hintanzuhalten. Bald hat sich alles gelöst, und man lässt nun 24 Stunden im Eisschranke oder in der Winterkälte stehen. Es scheidet sich hierbei eine reichliche Menge gelber Nädelchen ab, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Die Substanz krystallisiert hieraus in langen gelben Nadeln. Dieselben haben keinen scharfen Schmelzpunkt, sie beginnen bei 234° unter Zersetzung allmählich zu schmelzen, bis etwa bei 250° alles geschmolzen ist.

Sie sind in den gewöhnlichen Solventien leicht löslich, die Säure bildet ein schwerlösliches Blei- und Silber- und ein etwas leichter lösliches Baryumsalz. Die Ausbeute bei dieser Art der Nitrierung beträgt höchstens 50 % der theoretischen.

0,2005 g gaben 11,6 ccm N bei 20,5° und 764,6 mm,

0,457 g gaben 0,1258 g H_2O und 0,9534 g CO_2,

0,214 g gaben 0,075 g H_2O und 0,447 g CO_2,

0,1866 g gaben 11,6 ccm N bei 20,5° und 763,2 mm.

	Gefunden:	Berechnet für: $C_{10}H_5 \begin{cases} NO_2 \\ OH \\ CO_2H \end{cases}$	
% C	56,89	56,96	56,65
% H	3,06	3,88	3,00
% N	7,09	6,64	6,01

Die Nitrierung in alkoholischer Lösung

ist wegen der unter Umständen heftigen Einwirkung der Salpetersäure auf den Alkohol mit grosser Vorsicht auszuführen. Unter den verschiedenen Versuchsreihen erwiesen sich folgende Verhältnisse als die besten:

a) 5 g der Säure wurden in 40 ccm Alkohol heiss gelöst, auf 45° erkalten gelassen und dann zu einer frischen Mischung von 20 ccm HNO_3 (1,38) und 15 ccm Alkohol fliessen gelassen, welche auf 20° abgekühlt war. Es trat eine heftige Reaktion ein, nach deren Beendigung 25 ccm Wasser hinzugefügt wurden. Nach längerem Stehen hatte sich die Nitrosäure in grosser Menge abgeschieden. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhielt man 4 g reiner Nitroverbindung, d. h. 66,5 % der theoretisch berechneten Menge.

b) 5 g der Oxynaphtoësäure wurden in 35 ccm Alkohol gelöst und zu der 45° heissen Lösung 15 ccm HNO_3 (1,38) unter zeitweiligem Kühlen gegossen. Nach dem Erkalten wurde die ausgeschiedene Sub-

stanz abfiltriert und aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug mit 4 g ebenfalls 66,5 % der theoretischen. Aus den Mutterlaugen liess sich durch Fällen mit Wasser und Umkrystallisieren noch eine geringe Menge der Säure gewinnen.

0,3848 g Substanz gaben 20,0 ccm N bei 13° und 773,8 mm.

Gefunden:	Berechnet für:
	$C_{10}H_5 \begin{cases} NO_2 \\ OH \\ COOH \end{cases}$
6,27 % N	6,01 % N.

Wenn die Ausbeute auch bei diesen beiden Nitrierungsmethoden eine leidlich gute ist, so haben sie sich doch als in mancher Beziehung unvorteilhaft erwiesen wegen des dabei auftretenden Salpeteräthers. Diese Unannehmlichkeit wird vermieden und eine fast quantitative Ausbeute erzielt, wenn man den Umweg über den Methylester macht.

Der β-Oxynaphtoësäuremethylester

wurde nach der gewöhnlichen Methode der Esterification dargestellt.

In eine gesättigte methylalkoholische Lösung der β-Oxynaphtoësäure wurde Salzsäuregas eingeleitet, bis die anfängliche Erwärmung wieder abzunehmen begann, und, deutlich sichtbar, Salzsäuregas unabsorbiert entwich. Dann wurde das Gefäss (Selterwasserflasche) fest verstöpselt und im Eisschranke 2—3 Tage stehen gelassen. Der Methylester schied sich dabei in harten

prismatischen, grossen, fast farblosen Krystallen aus. Die Mutterlauge wurde in Wasser gegossen und der sich abscheidende Ester aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt an sich freiwillig abscheidendem Ester 65 %, an später durch Wasser gefälltem noch etwa 30 %, im ganzen also 95 % der theoretischen Menge.

Der Methylester krystallisiert in schönen, fast farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 76°. Er ist in Eisessig, Chloroform etc. leicht löslich, in Sodalösung in der Kälte unlöslich, in Alkalilauge schwer löslich mit schwach gelber Farbe.

Nitrooxynaphtoësäuremethylester.

1 Teil des Esters der Oxynaphtoësäure wurde in 10 Teilen Eisessig gelöst, und zu der Lösung die berechnete Menge mit Eisessig verdünnter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,38 gegeben (n g Ester erfordern $\frac{n}{2}$ ccm HNO_3) und umgeschüttelt. Die Flüssigkeit färbte sich alsbald rot, und es schied sich nach kurzer Zeit unter Erwärmung eine grosse Menge des Nitroesters in Nadeln ab, die schliesslich die ganze Masse zu einem Brei erstarren liessen. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Eisessig und Methylalkohol ist der Körper rein gelb.

Aus der Mutterlauge schied sich bei längerem Stehen noch eine beträchtliche Menge des Nitrokörpers nach und nach aus. Durch Fällen mit Wasser wurde ein sehr schwer zu reinigendes Produkt erhalten, dessen

Aufarbeitung indessen nicht lohnte. Die Ausbeute beträgt 85—90 % der theoretischen.

Der Nitrooxynaphtoësäuremethylester ist ein in schönen gelben Nadeln krystallisierender, in Eisessig und Methylalkohol schwer und in Wasser kaum löslicher Körper, der selbst in der Kälte in Sodalösung nicht ganz unlöslich ist, indem vermutlich die Nitrogruppe die saure Eigenschaft des Hydroxyls verstärkt.

Ein mit diesem Ester identischer Körper entsteht auch aus der Nitrosäure durch Esterificieren in methylalkoholischer Lösung vermittelst Salzsäuregas. Durch die Esterification wird also die Stellung der eintretenden Nitrogruppe in keiner Weise beeinflusst. Der Ester schmilzt bei 189°.

0,195 g gaben 0,4140 g CO_2 und 0,0702 g H_2O,
0,230 g gaben 12,6 ccm N v. 22° u. 752 mm,
0,216 g gaben 12,6 ccm N v. 21,5° u. 752 mm.

	Gefunden:		Berechnet für: $C_{10}H_5 \begin{cases} NO_2 \\ OH \\ COOCH_3 \end{cases}$
% C	57,95		58,30
% H	4,00		3,64
% N	6,17	6,59	5,67

Am schönsten krystallisiert der Ester aus wenig Essigsäureanhydrid in schönen glänzenden Blättchen.

Oxydation des Nitroesters.

Der Nitroester wurde durch Sodalösung, unter Zusatz von etwas Natronlauge, unter teilweiser Ver-

seifung in Lösung gebracht und zu der Lösung im siedenden Wasserbade eine ziemlich concentrierte Kaliumpermanganatlösung gegossen, bis die Färbung nach längerem Erhitzen stehen blieb, und eine abfiltrierte Probe beim Ansäuern keinen Niederschlag von Nitrooxynaphtoësäure gab. Sodann wurde filtriert, der Überschuss von $KMnO_4$ durch einige Tropfen Alkohol zerstört und mit Salzsäure angesäuert und zur Trockene gedampft. Der Rückstand wurde mit Äther ausgekocht und der Äther verdunstet. Es hinterblieb eine fast weisse Krystallmasse, die sich als stickstofffrei erwies. Nach dem Umkrystallisieren schmolz sie bei 180° unter Zersetzung. Beim Erhitzen auf dem Sandbade unter einem Glastrichter sublimierte bei 128° schmelzendes Phtalsäureanhydrid, welches in der Resorcinschmelze Fluoresceïn gab und durch Eindampfen der wässerigen Lösung wiederum bei 180—182° schmelzende Phtalsäure lieferte. Aus 5 g des Esters erhielt man durch die Oxydation etwa 2 g Phtalsäure. Die Nitrogruppe tritt demnach, wie die Halogene, in den bereits angegriffenen Kern des Naphtalins.

Eine sowohl durch Halogen wie durch die Nitrogruppe substituierte Oxynaphtoësäure wurde durch Nitrierung der Bromoxynaphtoësäure herzustellen versucht.

Nitrierung der Bromoxynaphtoësäure.

1 Teil der Monobromoxynaphtoësäure wurde in der 4 bis 5fachen Menge Eisessig aufgeschwemmt

und dazu 1 Teil mit etwas Eisessig verdünnter Salpetersäure (1,38) hinzugefügt. Nach öfterem Umschütteln unter schwachem Erwärmen hatte sich alles gelöst. Nun wurde filtriert und in einer Kältemischung erkalten gelassen. Es schieden sich gelbe Nädelchen in ziemlicher Menge aus. Durch Eingiessen der Mutterlauge in Wasser erhielt ich noch eine Fällung, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol ebenfalls aus solchen gelben Nädelchen bestand. Das Produkt ist auffallenderweise bromfrei und hat, wie die Analyse zeigte, die Zusammensetzung einer Dinitrooxynaphtoësäure.

0,2009 g gaben 17,4 ccm N von 16° und 759,4 mm,

0,167 g gaben 0,295 g CO_2 und 0,040 g H_2O.

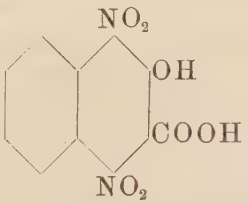
	Gefunden:	Berechnet für: $C_{10}H_4\begin{cases}(NO_2)_2\\OH\\COOH\end{cases}$
% C	48,18	47,48
% H	2,66	2,16
% N	10,12	10,07

Die Nitrogruppe hat also das Brom verdrängt. Die Dinitrooxynaphtoësäure ist in Alkohol und den übrigen üblichen Solventien leicht, in Wasser und Eisessig ziemlich leicht löslich. Aus der wässerigen Lösung färbt sich Wolle ziemlich echt gelb an. Durch Auflösen in Alkali und Fällen mit Säure erhält man sie fast weiss. Ihre Lösungen und die Lösungen ihrer Salze sind jedoch tief gelb gefärbt. Sie beginnt bei

254° unter Zersetzung zu schmelzen. Um zu entscheiden, wie die Gruppen verteilt sind, wurde auch diese Säure der Oxydation unterworfen.

Die Oxydation der Dinitrooxynaphtoësäure

wurde in analoger Weise wie die der Mononitrosäure vorgenommen. Die Säure wurde durch Erhitzen auf dem Wasserbade mit Sodalösung und einigen Tropfen Natronlauge in Lösung gebracht und zu der heissen, auf dem siedenden Wasserbade befindlichen Lösung eine heisse, ziemlich starke Kaliumpermanganatlösung langsam hinzugefügt, bis die Färbung auch noch nach längerem Erhitzen stehen blieb. Dann wurde filtriert, mit etwas Alkohol versetzt, mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert, eingedampft und der Rückstand ausgeäthert. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten farblose, stickstofffreie, bei 184° unter Zersetzung schmelzende Phtalsäure, die ebenfalls durch die Anhydridbildung beim Sublimieren und durch die Resorcinschmelze geprüft wurde. Alle 4 Substituenten stehen also in einem Kern. Die Constitution der Dinitrooxynaphtoësäure ist demnach:



Der eine Naphtalinkern ist vollständig intakt, der andere vollständig substituiert. Auch hier ist die Aus-

beute an Phtalsäure bei der Oxydation eine solche, dass man die Reaktion als vollkommen glatt bezeichnen kann. Das Gewicht der erhaltenen Phtalsäure betrug fast die Hälfte von dem der angewandten Dinitrosäure.

Die Reduktion der Nitrosäure

zu einer Amidosäure wurde auf verschiedene Arten versucht, scheiterte aber zunächst an der Unmöglichkeit, die Amidosäure aus ihren Lösungen zu isolieren. Daher wurden vor der Reduktion vorerst die sauren Gruppen, Hydroxyl und Carboxyl, durch Substitution, Acetylierung und Esterificierung geschützt. Da aber bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die β-Oxynaphtoësäure, wie Kostanecki[1]) gefunden hat, ein Xanthon entsteht, wurde zuerst untersucht, ob eine Acetylierung ohne gleichzeitige Anhydrisierung ausführbar wäre.

Die Oxynaphtoësäure, ihr Methylester und der Methylester der Nitrooxynaphtoësäure wurden in der Weise zu acetylieren gesucht, dass man sie mit Essigsäureanhydrid im Ölbade am Rückflusskühler $^1/_2$ Stunde lang zum sanften Sieden erhitzte. Die entstehenden Acetylprodukte sind alle 3 in Essigsäureanhydrid leicht löslich und bleiben infolgedessen in Lösung. Die Lösung wird nach dem Erkalten in Wasser gegossen und bis zur vollständigen Zersetzung des Essigsäureanhydrids erhitzt. Beim Erkalten krystallisieren die Acetyloxynaphtoësäure sowohl, wie ihr Methylester in schönen langen Nadeln aus der wässerigen Lösung

[1]) Ber. 25, 1640.

heraus. Bei der nitrierten Verbindung verfährt man besser so, dass man die Essigsäureanhydridlösung in Methylalkohol giesst und die Acetylverbindung mit Wasser fällt.

Die Acetyloxynaphtoësäure

krystallisiert aus Wasser in langen farblosen, aus verdünntem Alkohol in schwach gelblichen Nadeln, die in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol, Eisessig leicht löslich sind. Sie werden in guter Ausbeute (90 %) erhalten und zeigen den Schmelzpunkt 176—177°.

0,2222 g gaben 0,5531 g CO_2 u. 0,0906 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{10}H_6 \begin{matrix} OCOCH_3 \\ COOH \end{matrix}$
67,89 % C	67,83 % C
4,53 % H	4,35 % H

Der Acetyloxynaphtoësäuremethylester krystallisiert aus verdünntem Alkohol in prachtvoll seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 101°.

Der Nitroacetyloxynaphtoësäuremethylester krystallisiert aus Methylalkohol in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 132°. Er ist in Wasser sehr, in Methylalkohol ziemlich schwer löslich.

Die Reduktion des Nitroacetyloxynaphtoësäuremethylesters

wurde in der Weise vorgenommen, dass der Körper mit der 25—30fachen Menge Methylalkohol, der fünffachen Menge Zinn und der berechneten Menge Salzsäure (1,19) unter Anwendung eines kleinen Überschusses der letzteren 3—4 Stunden im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt wurde, bis eine Probe beim

Verdünnen mit wenig Wasser klar blieb. Hierauf wurde abfiltriert, mit viel Wasser verdünnt, wobei eine Trübung von ausgeschiedenem Zinndoppelsalz sich zeigte, und dann auf etwa 65° erwärmt. In die heisse Flüssigkeit wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis alles Zinn gefällt war. Darauf wurde vom ausgeschiedenen Schwefelzinn abfiltriert. Das wunderschön goldgelbe Filtrat wurde sofort mit festem Natriumacetat versetzt, worauf sich der Amidokörper in schönen canariengelben Flocken ausschied. Derselbe wurde abfiltriert und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Er krystallisiert daraus in schönen goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 106°. Bei dieser Reduktion ist jedoch eine teilweise Verseifung der Verbindung eingetreten, indem die Acetylgruppe abgespalten wurde.

0,2168 g gaben 0,5309 g CO_2 und 0,1198 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für:	
	$C_{10}H_5\begin{cases}OCOCH_3\\COOCH_3\\NH_2\end{cases}$	$C_{10}H_5\begin{cases}OH\\COOCH_3\\NH_2\end{cases}$
66,79 % C	64,86 % C	66,36 % C
6,17 % H	5,02 % H	5,07 % H

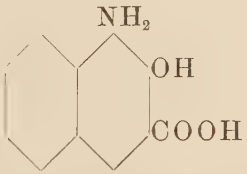
Es wurde daher versucht und gelang auch leicht, zu derselben Verbindung von dem nicht acetylierten Nitrooxynaphtoësäureester zu gelangen. Die Reduktion wurde in ganz derselben Weise, wie oben beschrieben, mit Zinn und Salzsäure ausgeführt. Die Analyse der ebenfalls durch Natriumacetat ausgefällten Amidoverbindung ergab folgende Zahlen:

0,2242 g gaben 0,5457 g CO_2 und 0,1094 g H_2O,
0,2248 g gaben 12,8 ccm N bei 20° und 757 mm.

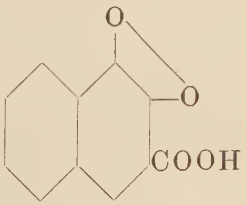
	Gefunden:	Berechnet für: $C_{10}H_5 \begin{cases} CO_2CH_3 \\ OH \\ NH_2 \end{cases}$
% C	66,38	66,36
% H	5,42	5,07
% N	6,52	6,45

Die Amidoverbindung gab nun ein wichtiges Mittel an die Hand, um zu entscheiden, welche der beiden verfügbaren α-Stellen von der Nitrogruppe besetzt war.

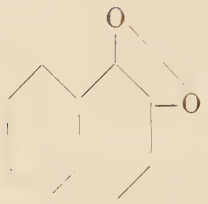
Denn, wenn die Nitrogruppe und damit auch nach der Reduktion die Amidogruppe in Orthostellung zum Hydroxyl ständen, so müsste die o-Amidonaphtolcarbonsäure:



bei der Oxydation mit Kaliumbichromat eine β-Chinoncarbonsäure geben von der Formel:



ebenso wie das o-Amido-β-Naphtol bei dieser Oxydation das β-Naphtochinon



giebt.

Die Oxydation des Amidooxynaphtoësäuremethylesters

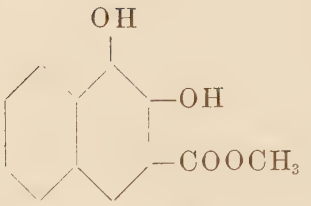
wurde in der Weise ausgeführt, dass das Amidoprodukt mit etwas Wasser und einem geringen Überschuss von verd. H_2SO_4 (vom spez. Gew. 1,108) in das schwefelsaure Salz verwandelt, dasselbe in möglichst wenig Wasser gelöst wurde, und die klare kalte Lösung mit einigen Tropfen einer kalt gesättigten Kaliumbichromatlösung versetzt wurde. Nach kurzer Zeit schieden sich rotgoldglänzende Flittern ab, die ganz an das β-Naphtochinon erinnern. Dieselben wurden abfiltriert und im Luftpumpenexsiccator getrocknet. Sie sind nicht ganz aschefrei, sondern hinterlassen beim Glühen etwas Chromoxyd. Unter Berücksichtigung dieses Chromgehaltes, welcher 1,06 Procent Chromoxyd betrug, ergab die Analyse Zahlen, welche auf den β-Naphtochinoncarbonsäuremethylester stimmen:

0,1788 g gaben 0,4340 g CO_2 und 0,0637 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{10}H_5(O)_2CO_2CH_3$
66,20 % C	66,67 % C
3,96 % H	3,70 % H

Der Körper lässt sich nicht umkrystallisieren und auch nicht bei höherer Temperatur trocknen, da er sich bei langsamem Erhitzen schon unter 100°, bei schnellem Erhitzen dagegen bei etwa 120°, ohne zu schmelzen, zu zersetzen beginnt.

Bei der Behandlung des Amidooxynaphtoësäuremethylesters mit Wasser und Schwefelsäure behufs Überführung ins schwefelsaure Salz wurde die sehr merkwürdige Thatsache beobachtet, dass, beim Übergiessen des Amidokörpers mit der verdünnten Schwefelsäure und nachherigem Erhitzen mit Wasser zum Sieden, beim Erkalten eine grosse Menge hellgelblicher Flocken ausfällt, die sich beim abermaligen Erhitzen nur sehr schwer lösen, in der Hauptmenge aber als ein Öl von eigentümlich zwiebelartigem Geruch auf der siedenden Flüssigkeit herumschwimmen. Sie lassen sich durch Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol in ganz hellgelben, schönen Nadeln gewinnen, welche stickstoff-, schwefel- und aschefrei sind und bei 99° schmelzen. Bei Anwendung von 10 Teilen verd. H_2SO_4 (vom spez. Gew. 1,108) und von 25 Teilen Wasser auf 1 Teil Amidoester ist die Ausbeute an der neuen Verbindung nahezu quantitativ. Die Analyse ergab für die Verbindung die Formel eines Dioxynaphtoësäuremethylesters $C_{10}H_5(OH)_2CO_2CH_3$:



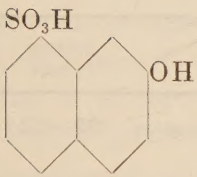
0,2511 g gaben 0,6015 g CO_2 und 0,1063 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{10}H_5(OH)_2CO_2CH_3$
65,33 % C	66,06 % C
4,70 % H	4,59 % H

Die Amidogruppe ist also durch blosses Kochen mit verd. H_2SO_4 durch die Hydroxylgruppe ersetzt worden (Ammoniumsulfat liess sich im Filtrat nachweisen), wohl der erste bekannte derartige Fall.

Die auf diese Weise erhaltene Dioxynaphtalincarbonsäure ist die fünfte bis jetzt dargestellte, die erste, welche die beiden Hydroxylgruppen im selben Kern hat.

Vorher dargestellt waren die Dioxynaphtalincarbonsäuren der D.R.P. 69 357 (Gesellschaft für chem. Industrie Basel) und 55 414 (Dr. F. v. Heyden Nachf. Radebeul bei Dresden). Das Heyden'sche Patent beruht auf der Anwendung der Schmitt'schen Salicylsäure-Synthese auf das Dioxynaphtalin 1. 8 und auf das aus der Croceïnsäure (nach Pfitzinger und Duisberg B. 22, 397)

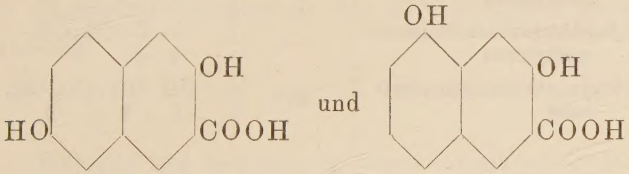


von Emmert[1]) gewonnene Dioxynaphtalin 2 . 8, bei denen beiden sich also die Hydroxyle in verschiedenen Kernen befinden.

Die entstehenden Säuren sind starke Antiseptica und die Grundlagen neuer Farbstoffe.

Das Patent der Gesellschaft für chemische Industrie geht ebenfalls von der β-Oxynaphtoësäure aus durch die Sulfogruppe hindurch.

Die Constitution der entstehenden Dioxysäuren hat Schmid[2]) in seiner schon mehrfach erwähnten Arbeit aufgeklärt. Sie sind



Die letzte Säure hat auch Hosäus auf demselben Wege dargestellt[3]).

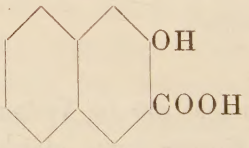
Eine Übersicht der im Verlaufe dieser Arbeit neu dargestellten Körper unter gleichzeitiger Angabe der Constitution zeigt folgende Tabelle:

---

[1]) A. 241, 371.
[2]) Ber. 26, 1114.
[3]) Ber. 26, 665.

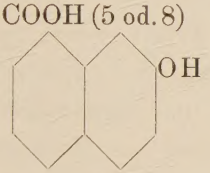
Name	Schmelzpunkt	Constitution
Monobromoxynaphtoësäure	233—235°	$Br : OH : CO_2H$ 1 oder 4 : 2 : 3
Monochloroxynaphtoësäure	231—233°	$Cl : OH : CO_2H$ 1 oder 4 : 2 : 3
Mononitrooxynaphtoësäure	234—250°	$NO_2 : OH : CO_2H$ 1 : 2 : 3
Mononitrooxynaphtoësäure-methylester	189°	$NO_2 : OH : CO_2CH_3$ 1 : 2 : 3
Dinitrooxynaphtoësäure	$>$ 254°	$NO_2 : NO_2 : OH : CO_2H$ 1 : 4 : 2 : 3
Acetyloxynaphtoësäure	176—177°	$OCOCH_3 : CO_2H$ 2 : 3
Acetyloxynaphtoësäure-methylester	101°	$OCOCH_3 : CO_2CH_3$ 2 : 3
Nitroacetyloxynaphtoësäuremethylester	132°	$NO_2 : OCOCH_3 : CO_2CH_3$ 1 : 2 : 3
Amidooxynaphtoësäure-methylester	106°	$NH_2 : OH : CO_2CH_3$ 1 : 2 : 3
β-Naphtochinoncarbonsäure-methylester	—	$O—O : CO_2CH_3$ 1—2 : 3
Dioxynaphtoësäuremethylester	99°	$OH : OH : CO_2CH_3$ 1 : 2 : 3

Ein Zweifel an der Richtigkeit der Constitution



für die bei 216° schmelzende Oxynaphtoësäure kann nicht mehr bestehen; die o-Stellung der beiden Substituenten ist durch die Überführung der Säure in ein Xanthon und ein Acridon, die β-Stellung des Hydro-

xyls durch die Synthese aus β-Naphtol und den Abbau zu β-Naphtol, die β-Stellung des Carboxyls aber durch die Überführung in Hydro-β-naphtoësäure erwiesen. Die einzigen dagegen sprechenden Thatsachen, welche Hosäus zur Verteidigung seiner Constitution



anführt, sind widerlegt. Die Oxydation zu Hemimellithsäure wurde durch Schmid und Schöpff, die Reduktion der aus der β-Oxynaphtoësäure erhaltenen Chlornaphtoësäure zu α-Naphtoësäure dadurch widerlegt, dass es gelang, die vermeintliche α-Naphtoësäure als ein Hydrierungsprodukt der β-Naphtoësäure nachzuweisen.

Während der Drucklegung dieser Arbeit erfuhr ich, dass die von mir dargestellte Dinitrooxynaphtoësäure schon vorher von Burkard in seiner Inauguraldissertation: „Über Naphtolcarbonsäuren", Basel 1889, beschrieben worden ist; er erhielt dieselbe durch direktes Nitrieren der Oxynaphtoësäure mit starker Salpetersäure.

Die von ihm angegebenen Resultate stimmen ganz mit meinen Beobachtungen überein.

Vorstehende Arbeit wurde während des Wintersemesters 1892/93 und einem Teil des Sommersemesters 1893 im organischen Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin ausgeführt.

Ich darf wohl auch an dieser Stelle dem Leiter desselben, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Liebermann, für das mir stets bewiesene Wohlwollen und die Liebenswürdigkeit, mit welcher er mich bei der Ausführung dieser Arbeit mit seinem Rat unterstützte, meinen besten Dank aussprechen.

Gleichzeitig sei es mir erlaubt, auch Herrn Geheimrat Prof. R. Schmitt für das Entgegenkommen zu danken, mit welchem er mir die Fortführung der zu derselben Zeit auch in seinem Laboratorium in Angriff genommenen Arbeit gestattet hat.